

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-087439

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

A61K 7/06

(21)Application number : 08-239409

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 10.09.1996

(72)Inventor : HIWATARI TOMOAKI

KITANI YASUO

NARASAKI KANJI

ITO YOSHIYO

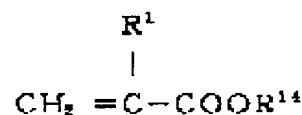
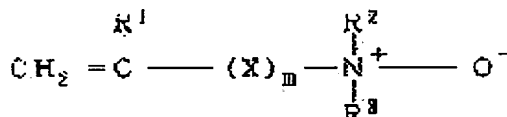
HAYAMA KAZUhide

## (54) HAIR COSMETIC COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a hair cosmetic composition, having excellent hairdressing properties and capable of imparting a good pliability and a good finish touch feeling to hair by making the composition contain an amine oxide group-containing copolymer and an anionic polymer therein.

SOLUTION: This hair cosmetic composition contains the following ingredients (a) and (b): (a) at least one amine oxide group-containing copolymer having 10,000 to 500,000 weight-average molecular weight and (b) at least one anionic polymer. The weight ratio (a)/(b) is (1/10) to (10/1) and the total amount of the contained ingredients (a) and (b) is 0.1-10wt.%. The ingredient (a) is a copolymer composed of 15-90wt.% amine oxide group-containing unsaturated monomer of formula I [R<sup>1</sup> is H or methyl; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each a 1-24C alkyl, aryl, etc.; X is a bivalent bonding group; (m) is 0-1], etc., and 85-10wt.% hydrophobic unsaturated monomer of formula II (R<sup>14</sup> is an alkyl). The ingredient (b) is a polymer having acidic groups such as carboxyl or sulfonic acid groups. The composition can be prepared as a hair spray, a hair mousse, a hair set lotion, a hair gel, etc.



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3620163

[Date of registration] 26.11.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-009196

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 06.05.2004

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-87439

(43)公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

A 6 1 K 7/06

識別記号

F I

A 6 1 K 7/06

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平8-239409

(22)出願日

平成8年(1996) 9月10日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 樋渡 智章

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 木谷 安生

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 奈良崎 幹二

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 毛髪化粧料組成物

(57)【要約】

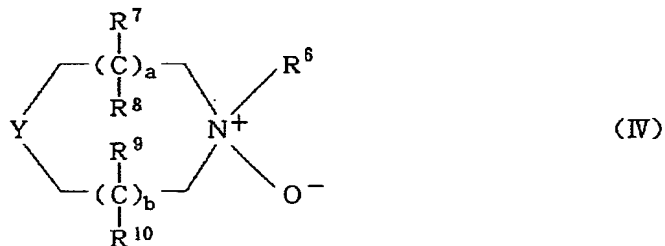
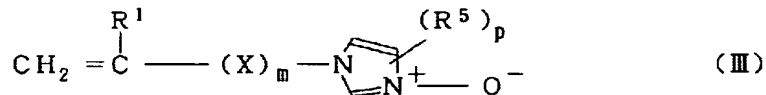
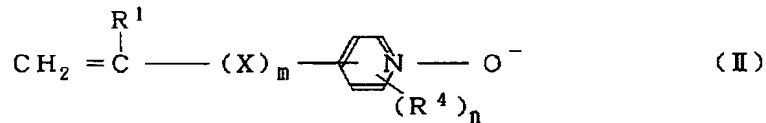
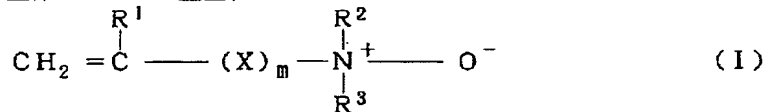
【課題】 優れた整髪性を有し、良好な柔軟性及び良好な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料組成物の提供。

【解決手段】 (a)重量平均分子量10,000~500,000のアミノオキシド基含有重合体の少なくとも一種、(b)陰イオン性重合体の少なくとも一種よりなり、(a)/(b)の重量比が1/10~10/1であり、(a)と(b)の合計量が0.1~10重量%含有されてなる毛髪化粧料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 重量平均分子量 10,000～500,000 のアミノキシド基含有重合体の少なくとも一種、(b) 陰イオン性重合体の少なくとも一種よりなり、(a) / (b) の重量比が 1/10～10/1 であり、(a) と (b) の合計量が 0.1～10 重量% 含有されてなる毛髪化粧料組成物。

【請求項 2】 (a) 成分のアミノキシド基含有重合体が、アミノキシド基含有不飽和単量体 15～90 重量% 及び疎水性不飽和単量体 85～10 重量% からなる



(式中、R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基を、R<sup>2</sup> と R<sup>3</sup> は同一又は異なってもよい炭素数 1～24 のアルキル基、アリール基又はアリールアルキル基を、R<sup>4</sup> と R<sup>5</sup> は炭素数 1～24 のアルキル基、アリール基又はアリー

共重合体の構造を有するものである請求項 1 に記載の毛髪化粧料組成物。

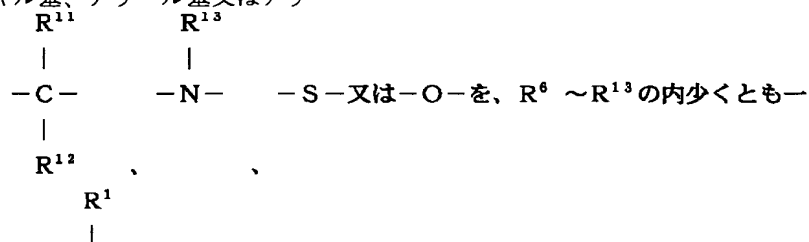
【請求項 3】 (b) 成分の陰イオン性重合体が、カルボキシル基又はスルホン酸基を有する重合体である請求項 1 に記載の毛髪化粧料組成物。

【請求項 4】 アミノキシド基含有不飽和単量体が、下記一般式 (I)～(IV) で示される化合物である請求項 1 に記載の毛髪化粧料組成物。

## 【化 1】

ルアルキル基を、X は二価の結合基を、m は 0～1 の整数を、n は 0～4 の整数を、p は 0～3 の整数を、Y は

## 【化 2】



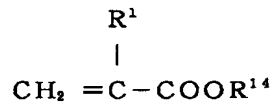
つは CH<sub>2</sub> = C - (X)<sub>n</sub> - を、他の R<sup>6</sup>～R<sup>13</sup> は水素原子又は炭素数 1～24

のアルキル基、アリール基又はアリールアルキル基を、a と b は同一又は異なってもよい 1～10 の整数をそれぞれ示す)

【請求項 5】 疎水性不飽和単量体が、下記一般式

(V) で示される化合物である請求項 1 に記載の毛髪化粧料組成物。

## 【化 3】



(式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基を、 $R^{14}$  は炭素数 1～24 のアルキル基を示す)

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アミノキシド基含有共重合体と陰イオン性重合体とを組み合わせる毛髪化粧料組成物に関する。本発明の組成物は、優れた整髪性を有し、良好な柔軟性及び良好な風合いの仕上がり感を与えるので、ヘアスプレー、ヘアムース、ヘアセトリーション、ヘアジェル等の用途に有用である。

##### 【0002】

【従来の技術】頭髮を所望の形状で保持する方法として、皮膚形成性高分子化合物が水、低級アルコール或いはそれらの混合溶媒等に溶解された溶液を頭髮に塗布、乾燥することで整髪することが一般に行われている。このような成膜成形高分子として、陰イオン性高分子化合物が従来より広く用いられているが、整髪効果を増す為に形成皮膜は硬く、柔軟性がない為に髪にごわつき感を与え、整髪効果も十分とは言えなかった。また整髪後、髪を櫛通しすると、形成フィルムが細かな碎片となるフレーキング現象を生じ、帯電により毛髪が広がりまとめでにくい等の問題があり、満足し得るものではなかった。このような問題点、とりわけ柔軟性を改善するために、陰イオン性高分子化合物に油脂類、界面活性剤等の化粧品用添加物を添加する試みがなされて来たが、整髪力を更に低下させる事、未だ性能的にバランスされた整髪料は得られていなかった。また、特開昭55-59107号公報には、陰イオン性高分子化合物と陽イオン性ポリマーとを組み合わせる毛髪化粧料組成物が提案されており、一方、特開昭56-92813号公報には、陰イオン性高分子化合物と両イオン性ポリマーとを組み合わせる毛髪化粧料組成物が、提案されている。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの組み合わせからは柔軟性、整髪力等で未だ性能的に満足に行く整髪料が得られていない。本発明の課題は、前述の陰イオン性高分子化合物の問題点を解決し、優れた整髪性を有し、良好な柔軟性、良好な風合いの仕上がり感を与える整髪化粧料組成物を提供することにある。

##### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、陰イオン性高分子化合物とアミノキシド基含有高分子化合物とを組み合わせることにより、優れた整髪性を有し、良好な柔軟性、良好な風合いの仕上がり感を与える整髪化粧料組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、重量平均分子量10,000～

##### (V)

500,000のアミノキシド基含有重合体の少なくとも一種、(b)陰イオン性重合体の少なくとも一種よりなり、(a)/(b)の重量比が1/10～10/1であり、(a)と(b)の合計量が0.1～10重量%含有されてなる毛髪化粧料組成物にある。以下、本発明を詳細に説明する。

##### 【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる(a)成分のアミノキシド基含有重合体は、(A)アミノキシド基含有不飽和単量体からなる重合体の構造を有するもの、又は(A)アミノキシド基含有不飽和単量体、及び(B)疎水性不飽和単量体からなる共重合体の構造を有するものであり、好ましくは、(A)アミノキシド基含有単量体15～90重量%、及び(B)疎水性単量体単位85～10重量%からなる共重合体の構造を有するものである。

【0006】ここで、(a)成分が(A)からなる重合体の構造を有するものであるとは、(a)成分を下記①～④の何れかの方法により製造することにより、重合体中に(A)の構造単位を含むものをいう。このアミノキシド基含有重合体の製造方法としては、例えば次の①～④の方法が挙げられる。中でも②の方法が好ましい。

①窒素含有単量体をオキシド化して得られたアミノキシド基含有単量体(A)を重合させる方法。  
②窒素含有単量体を重合した後、窒素含有基をオキシド化する方法。  
③反応活性な官能基を持つ単量体を重合した後、当該官能基と反応しうる活性基及びアミノキシド基を併せ持つ物質を反応させる方法。

④反応活性な官能基を持つ単量体を重合した後、当該官能基と反応しうる活性基及び窒素含有基とを併せ持つ物質を反応させ、次に窒素含有基をオキシド化する方法。

【0007】また、(a)成分が(A)及び(B)からなる共重合体の構造を有するもの(以下、アミノキシド基含有共重合体ということがある)であるとは、

(a)成分を下記⑤～⑧の何れかの方法により製造することにより、共重合体中に(A)及び(B)の構造単位を含むものをいう。このアミノキシド基含有共重合体の製造方法としては、例えば次の⑤～⑧の方法が挙げられる。中でも⑥の方法が好ましい。

⑤窒素含有単量体をオキシド化して得られたアミノキシド基含有単量体(A)と疎水性単量体(B)とを共重合させる方法。  
⑥窒素含有単量体と疎水性単量体(B)を共重合した後、窒素含有基をオキシド化する方法。

⑦反応活性な官能基を持つ単量体と疎水性単量体(B)を共重合した後、当該官能基と反応しうる活性基及びア

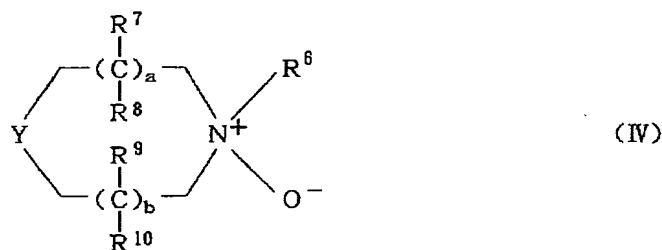
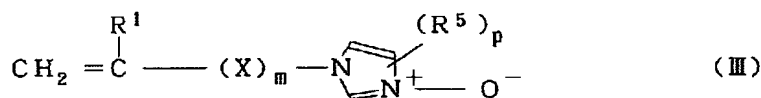
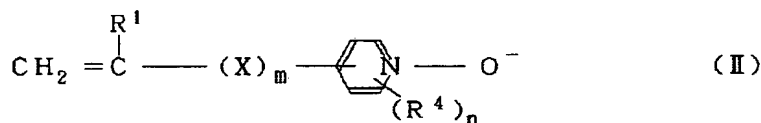
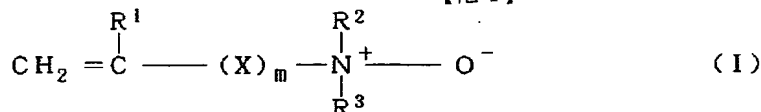
ミンオキシド基を併せ持つ物質を反応させる方法。

⑧反応活性な官能基を持つ単量体と疎水性単量体 (B) を共重合した後、当該官能基と反応しうる活性基及び窒素含有基とを併せ持つ物質を反応させ、次に窒素含有基をオキシド化する方法。

アミンオキシド基含有単量体 (A) : (A) 成分のアミンオキシド基含有単量体としては、例えば一般式 (I) ~ (IV) で示される単量体が挙げられる。

【0008】

【化4】

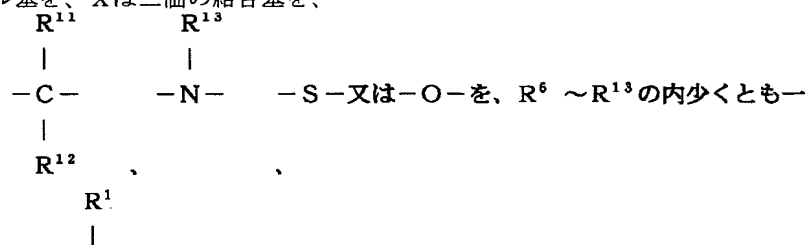


【0009】 (式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基を、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  は同一又は異なってもよい炭素数 1~24 のアルキル基、アリール基又はアリールアルキル基を、 $\text{R}^4$  と  $\text{R}^5$  は炭素数 1~24 のアルキル基、アリール基又はアリールアルキル基を、 $\text{X}$  は二価の結合基を、

$m$  は 0~1 の整数を、 $n$  は 0~4 の整数を、 $p$  は 0~3 の整数を、 $\text{Y}$  は

【0010】

【化5】



つは  $\text{CH}_2 = \text{C} - (\text{X})_n -$  を、他の  $\text{R}^6 \sim \text{R}^{13}$  は水素原子又は炭素数 1~24

のアルキル基、アリール基又はアリールアルキル基を、 $a$  と  $b$  は同一又は異なってもよい 1~10 の整数をそれぞれ示す)

【0011】 一般式 (I) で示される単量体には、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、(以下、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレートと略記する)、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル (メタ) アク

リレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピオン酸ビニル、p-ジメチルアミノメチルスチレン、p-ジメチルアミノエチルスチレン、p-ジエチルアミノメチルスチレン、p-ジエチルアミノエチルスチレン等のアミンオキシド化物、或いは、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水クロトン酸等の不飽和基含有酸無水

物と、これら酸無水基との反応性基及び第三級アミノ基を同時に持つN, N-ジメチル-1, 3-プロパンアミン、N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン等との反応物、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体と、これらエポキシ基との反応性基及び第三級アミノ基を同時に持つN, N-ジメチル-1, 3-プロパンアミン、N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン等の化合物との反応物、等のアミノオキシド化合物が例示される。

【0012】また、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体とヒドロキシエチル-N, N-ジメチルアミノオキシドの様にエポキシ基と反応活性な基を含有したアミノオキシド含有物との生成物、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネート基含有単量体とヒドロキシエチル-N, N-ジメチルアミノオキシド等のイソシアネート基と反応活性な基を含有したアミノオキシド含有物との生成物が例示される。

【0013】一般式(II)で示される単量体には2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、4-メチル-5-ビニルピリジン、6-メチル-5-ビニルピリジン、2-メチル-4-ビニルピリジン、3-メチル-4-ビニルピリジン、2-ラウリル-5-ビニルピリジン、2-ラウリル-4-ビ

ニルピリジン、2-(t-ブチル)-5-ビニルピリジン、2-(t-ブチル)-4-ビニルピリジン、等のアルキル、アリール、アルキルアリール基の付加物等のアミノオキシド化合物が例示される。

【0014】一般式(III)で示される単量体には1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、4-メチル-1-ビニルイミダゾール、5-メチル-1-ビニルイミダゾール、2-ラウリル-1-ビニルイミダゾール、4-(t-ブチル)-1-ビニルイミダゾール等のアミノオキシド化合物が例示される。一般式

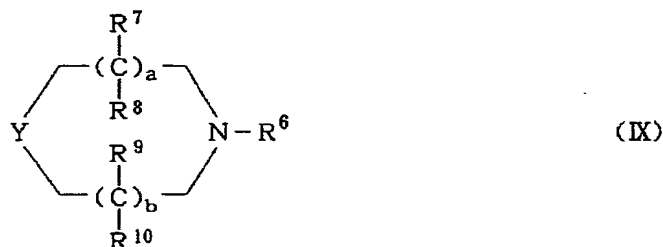
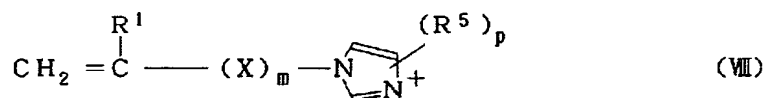
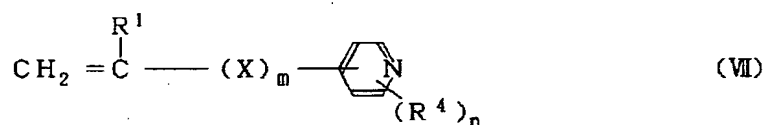
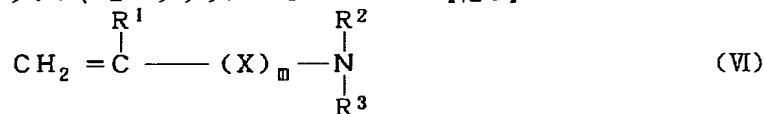
(IV)で示される単量体には4-ビニルモルホリン、2-メチル-4-ビニルモルホリン、4-アリールモルホリン、1-ビニルピペリジン、4-メチル-4-ビニルピペリジン、2-ラウリル-1-ビニルピペラジン、4-メチルピペラジノエチルメタクリレート、等のアミノオキシド化合物が例示される。これらの中でも、一般式

(I)で示される単量体が最も好ましく、特に(メタ)アクリロイルオキシアルキレン化合物であって、一般式(I)のR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>がC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基であるものが最も好ましい。

窒素含有単量体：オキシド化される前の窒素含有単量体としては、次式(VI)~(IX)の単量体が挙げられる。

【0015】

【化6】



【0016】(式中のR<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>、a、b、m、n、p、X、Yの定義は、前記式(I)~(IV)におけるのと同じである)

アミノオキシド基含有単量体は、その30重量%以下を

(A)成分以外の親水性単量体(C)に置き換えてもよい。

親水性単量体(C)：かかる親水性単量体としては、ノニオン性、アニオン性、カチオン性、又は同一分子中に

アニオン及びカチオン両イオン性を有する両性の単量体がある。

【0017】そのような単量体のうち、ノニオン性単量体の具体例を挙げれば(メタ)アクリロニトリル、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルアセトアミド、N-(メタ)アクリロイルモルフォリン、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリ(エチレングリコール/プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、N-ポリオキシアルキレン(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリルアミドと炭素数2~4のアルキレンオキシドとから誘導される単量体及び(メタ)アクリルアミド等の親水性モノマーが例示される。

【0018】アニオン性単量体の具体例を挙げれば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸単量体、不飽和多塩基酸無水物(例えば無水コハク酸、無水フタル酸等)とヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとのハーフエステル、スチレンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート等のスルホン酸基を有する単量体、アシッドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート等のリン酸基を有する単量体等が例示される。

【0019】これらのアニオン性不飽和単量体は、酸のまま、若しくは塩基性化合物で部分中和又は完全中和して使用することが出来、或いは、酸のまま共重合に供した後、塩基性化合物で部分中和又は完全中和することも出来る。中和に使用する塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；アンモニア水等の無機塩基性化合物；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、アミノメルカプトプロパンジオール等のアルカノールアミン類；リジン、アルギニン、ヒスチジン等の塩基性アミノ酸化合物等を使用することが出来る。

【0020】カチオン性単量体の具体例を挙げれば、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、p-ジメチルアミノメチルスチレン、

p-ジメチルアミノエチルスチレン、p-ジエチルアミノメチルスチレン、p-ジエチルアミノエチルスチレン等の第三級アミノ基含有単量体を、カチオン化剤、例えば塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル類、ジメチル硫酸等のジアルキル硫酸類、N-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロリド等の第三級アミン鉍酸塩のエピクロルヒドリン付加物、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等の無機塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸等でカチオン化したカチオン性単量体が例示される。

【0021】両性不飽和単量体の具体例を挙げれば、前述のカチオン性単量体の前駆体である第三級アミノ基含有単量体を、モノクロル酢酸カリウム、モノクロル酢酸ナトリウム、モノプロプロピオン酸カリウム等のモノハロ脂肪酸塩類、プロピオラクトン、ブチロラクトン、プロパンサルトン等の変性化剤を用い両性化することにより両性イオン系単量体として使用することが出来る。

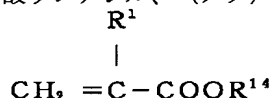
【0022】本発明で用いる(a)成分のアミノオキシド基含有重合体は、好ましくは(A)アミノオキシド基含有不飽和単量体15~90重量%、(B)疎水性不飽和単量体85~10重量%からなる重量平均分子量10,000~500,000の共重合体の構造を有するものである。(A)成分が15重量%未満であると、得られる共重合体は水溶性が低下し、また洗髪の際に洗浄除去が困難となる等の問題がある。90重量%を越えるとべたつき感を呈するようになり好ましくない。

【0023】疎水性単量体(B)：かかる疎水性単量体(B)としては、炭素数1~24のアルコールの(メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル、酢酸ビニル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等の疎水性ビニルモノマー、グリシジル(メタ)アクリレート、又、(メタ)アクリル酸のフルオロアルキルエステル等が例示される。更にラジカル重合性不飽和基含有シリコンマクロマー等のマクロモノマーが例示される。

【0024】そして、上記炭素数1~24のアルコールの(メタ)アクリル酸エステルの例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸セカンダリーブチル、(メタ)アクリル酸ターシャリーブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸セカンダリーペンチル、(メタ)アクリル酸1-エチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-メチルブチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸ターシャリーペンチル、(メタ)アクリル酸3-メチルブチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、



(メタ)アクリル酸2-メチルペンチル、(メタ)アクリル酸4-メチルペンチル、(メタ)アクリル酸2-エチルブチル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸2-ヘプチル、(メタ)アクリル酸3-ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸3, 3, 5-トリメチルヘキシル、(メタ)アクリル酸



【0026】(式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基を、 $R^{14}$  は炭素数1～24のアルキル基を示す)

(B)成分は、好ましくは10～85重量%の範囲で用いられる。85重量%を超えると共重合体の皮膜は平滑性及び透明性が悪化し、また水に難溶性となって洗髪の際の洗浄除去が困難となり、10重量%未満であるとべたつき感を呈するようになり好ましくない。

【0027】重合方法：アミノキシド基含有樹脂は、上記単量体成分を通常ラジカル重合開始剤の存在下に、溶液重合、塊状重合、懸濁重合等の公知の方法で重合させることにより得られる。特に溶液重合により好適に得ることが出来る。また、重合溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の有機溶剤が単独又は、二種以上を混合して使用される。溶媒使用量は、生成共重合体溶液のポリマー濃度が10～65重量%となるようなものであることが好ましい。

【0028】ラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物等が用いられる。これらの重合開始剤は(A)～(C)成分に対して、通常0.01～5重量%用いられる。重合は通常窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で30～120℃、好ましくは40～100℃で1～20時間の範囲で行われる。単量体はその全種類及び全量を重合当初から存在させるのが普通であるが、単量体の種類及び又は量に関して分割添加を行うことも出来る。

リル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸エイコシル、(メタ)アクリル酸ドコシル、(メタ)アクリル酸テトラコシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチル等が例示される。これらの中でも、式(V)で示される炭素数1～24のアルコールの(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

【0025】

【化7】

(V)

【0029】オキシド化：単量体成分を重合させて得られた樹脂溶液に、オキシド化剤を加えて20～100℃の範囲で0.1～100時間、好ましくは1～50時間オキシド化することによってアミノキシド基含有樹脂が得られる。得られた前駆体ポリマーをオキシド化するためのオキシド化剤としては過酸化物又はオゾン等の酸化剤が用いられる。過酸化物は、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダ、過酢酸、メタクロロ過安息香酸、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド等が挙げられるが、一般的には過酸化水素が用いられる。オキシド化剤の使用量は前駆体ポリマー中に含まれるオキシド化可能な官能基に対して、0.2～3倍モル当量の割合で使用し、更に0.5～2倍モル当量使用するのがより好ましい。また、残存した過酸化物は未処理のまま使用することも出来るが、公知の方法で処理使用することも出来る。具体的には、還元剤添加、又は金属触媒添加による処理、イオン交換処理、活性炭処理等が挙げられる。

【0030】得られた樹脂溶液はそのまま使用することも出来るが、必要に応じて再沈殿、溶媒留去等の公知の方法でアミノキシド基含有樹脂を単離して使用することも出来る。また、単離したアミノキシド基含有樹脂は、必要ならば再沈殿や、溶剤洗浄、膜分離、吸着処理等によって更に精製出来る。このようにして得られる樹脂は、通常、重量平均分子量10,000～500,000の樹脂である。重量平均分子量が10,000未満では整髪力が低下し、500,000を超えると、水等との相溶性が悪化し、更に溶液粘度が上昇し作業性、塗布性に問題を生じることとなる。

【0031】本発明で用いられる(b)成分の陰イオン性重合体は、カルボキシル基、又はスルホン酸基等の酸性基を有する重合体であって、具体例としては、ガントレッツES-225、ES-425、A-425、V-225、V-425(以上、ISP社製)等のメチルビニルエーテル/無水マレイン酸アルキルハーフエステル共重合体；レジン28-1310(ナショナルスターチ

社)、ルビセットCA(BASF社製)等の酢酸ビニル/クロトン酸共重合体;レジン28-2930(ナショナルスターチ社)等の酢酸ビニル/クロトン酸/ネオデカン酸ビニル共重合体;ルビセットCAP(BASF社製)等の酢酸ビニル/クロトン酸/プロピオン酸ビニル共重合体;アドバンテージCP(ISP社製)等の酢酸ビニル/マレイン酸モノブチル/イソボロニルアクリレート共重合体;ルビマー100P(BASF社製)、ダイヤホールド(三菱化学社製)等の(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸エステル共重合体;ウルトラホールド=ストロング、ウルトラホールド8(以上BASF社製)、バーサチル42(ナショナルスターチ社)、プラスサイズL53P(互応化学)等のアクリル酸/アクリルアミド誘導体共重合体;ルビフレックスVBM35(BASF社製)等のポリビニルピロリドン/(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸エステル共重合体;イーストマンAQポリマー(イーストマンケミカル社製)等のジエチレングリコール/シクロヘキサジメタノール/イソフタル酸ジメチル/スルホン化イソフタル酸ジメチル系縮合体等を挙げることが出来る。

【0032】これらの陰イオン性共重合体中の酸性基は、その酸性基の一部、若しくは全量を塩基性化合物で中和させて用いることが、水溶性の点から好ましい。このような塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカル金属の水酸化物;アンモニア水等の無機塩基性化合物;エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、アミノメルカプトプロパンジオール等のアルカノールアミン類;リジン、アルギニン、ヒスチジン等の塩基性アミノ酸化合物等を使用することが出来る。これらの中で、特に水溶性の点から、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、水酸化カリウムを使用することが好ましい。

【0033】本発明の毛髪化粧料に於いては、成分

(a)のアミンオキンド基含有共重合体と成分(b)の陰イオン性重合体との重量比((a)/(b))は、1/10~10/1であり、好ましくは1/5~10/1である。(a)/(b)の比が1/10未満であると、柔軟性が不足し髪にごわつき感を与え、整髪効果が不十分で、櫛通しする際フレーキング現象や静電気による毛髪のもめ難さ等の問題を生じることとなる。この比が10/1を越えると、硬さが不足するため髪の仕上がり状態に腰、張りが出にくく、仕上がり感が重い感触となり、得られる感触が低下する問題がある。成分(a)と成分(b)の合計量は、毛髪化粧料全量の0.1~10重量%、好ましくは0.5~8重量%であり、0.1重量%未満では整髪力が不十分となり、10重量%を越えるとごわつき感が増し感触を悪化させる問題がある。

【0034】なお、本発明の毛髪化粧料には、前記必須成分の成分(a)、(b)の他、通常の化粧料に用いられる成分、例えば、ヒマシ油、カカオ油、ミンク油、アボガド油、ホホバ油、マカデミアンナッツ油、オリーブ油等のグリセライド;ミツロウ、ラノリン等のロウ類;流動パラフィン、固形パラフィン、イソパラフィン、スクワラン等の炭化水素類;セチルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ラウリルアルコール、2-オクチルドデカノール等の直鎖及び分岐鎖高級アルコール類;エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール等の多価アルコール類;ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアリルエーテル等の高級アルコールの酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン付加物類;ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ラウリン酸ヘキシル、乳酸セチル等のエステル類;オレイン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド等のアミド類;ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン等のシリコーン誘導体;ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン界面活性剤;ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸塩等のアニオン界面活性剤;ラウリルヒドロキシスルホベタイン、ラウリルジメチルカルボキシベタイン等の両性界面活性剤;コラーゲン加水分解物、ケラチン加水分解物、ポリアミノ酸等の蛋白誘導体、アミノ酸誘導体類;植物抽出物、生薬、ビタミン類、オキシベンゼン等の紫外線吸収剤、EDTA-Na等のキレート剤、パラベン等の防腐剤、酸化防止剤、色素、顔料、香料等を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合しても良い。

【0035】本発明の毛髪化粧料の用途や形態は特に限定されず、例えば、エアゾールヘアスプレー、ポンプ式ヘアスプレー、フォーム状ヘアスプレー、ヘアミスト、セッローション、ヘアジェル、ヘアクリーム、ヘアオイルとして使用することが出来る。本発明の毛髪化粧料は、上記成分(a)及び(b)を含む各成分を、水及び/又はエタノール、イソプロパノール等のアルコール類の溶媒に、常法に従い溶解、又は分散させることにより製造することが出来る。また、噴射剤として、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等のクロロフルオロアルカン;アルカン類よりなる液化石油ガス;ジメチルエーテル;二酸化炭素ガス、窒素ガス等の圧縮ガス等、又はこれらの混合ガスを使用し、常法に従いエアゾール剤型とすることも出来る。

## 【0036】

【実施例】以下、製造例、実施例を挙げて、更に本発明を具体的に説明するが、本発明は、その発明の要旨を越えない限りこれらの製造例、実施例に限定されるものではない。なお、製造例及び実施例中の部及び％は、特に規定する場合を除き重量基準で表わしたものである。

## 製造例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素ガス導入管及び攪拌装置付きの反応器にN、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート50部、メチルメタクリレート30部、イソブチルメタクリレート20部、及び無水エタノール150部を入れ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6部を添加後、窒素雰囲気下、80℃で8時間反応後、60℃に冷却した。

【0037】次に、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートと当モルの過酸化水素の31%水溶液を滴下ロートにて重合溶液に1時間で滴下し、更に20時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキシド化を行ない、無水エタノールを添加しポリマー濃度を30%に調整した。オキシド化反応の終了は、反応液のアミン価測定により確認した。得られたポリマーを「P-1」とする。尚、得られたポリマー重量平均分子量は110,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノオキシド基の生成を確認した。

## 【0038】製造例2

製造例1と同様の反応器にN、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート70部、メチルメタクリレート10部、ステアрилメタクリレート20部、及び無水エタノール100部を入れ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部を仕込み、窒素雰囲気下、80℃で8時間反応後、60℃に冷却した。次に、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの1.2倍モルの過酸化水素31%水溶液を1時間で滴下し、更に15時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキシド化を行ない、無水エタノールを添加しポリマー濃度を35%に調整した。オキシド化反応の終了は、反応液のアミン価測定により確認した。更に、得られた溶液100部を、再生済みのアニオン交換樹脂（ダイヤイオンPA416）50部を充填したカラムに通し、残存した過酸化水素の処理を行い、無水エタノールを添加しポリマー濃度を30%に調整した。得られたポリマーを「P-2」とする。尚、得られたポリマーの重量平均分子量は200,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノオキシド基の生成を確認した。

## 【0039】実施例1～6、比較例1～4

表1に示す組成の毛髪化粧料（ポンプスプレー）を常法により調製し、これらを毛髪に使用した際の整髪力（セット保持力）、毛髪の腰・張り、フレーキング、及びボ

リプロピレンフィルムに塗布した際の帯電防止法（表面抵抗）を下記の方法で試験評価した。表1から明らかなように、実施例1～6の毛髪化粧料は、優れた整髪力を有しカールした毛髪の形状を高温多湿でも保持することが出来、毛髪に張りのある弾力を与え、フレーキングもなく、帯電防止にも優れていることが判った。一方、比較例1～4の毛髪化粧料は、整髪力が不足したり、毛髪に張りを与えることが出来なかったり、フレーキングが発生、帯電防止性が不足するなど毛髪化粧料としては性能面で満足の行くものではなかった。

## 【0040】＜試験評価方法＞

## (1) 整髪力（セット保持力）

23cm、2gの癖のない毛髪に、ディスペンサーを使用し、（又はエアゾールの形態で）、毛髪に一定量塗布し、直ちに直径1.2cmのカーラーに巻き乾燥させる。次に、カーラーから外した毛髪を、30℃/95%RHの恒温恒湿機に吊るし、3時間後の毛髪の伸びを測定しカールリテンションの公式に代入しカール保持力（%）を求める。

○…カール保持力値：71%以上

△…                〃          ：40～70%

×…                〃          ：40%未満

## 【0041】(2) 毛髪の腰・張り

上記整髪力（セット保持力）と同様に操作し得られたカールした毛髪を、23℃/60%RHの恒温恒湿の条件に放置し、カールを指で潰すときの張り、弾力性等の感触を評価する。

○…張りがあり、良好な弾力力がある

△…張りがあがるが、弾力力がなく脆い

×…張りがなく、感触が悪い

## 【0042】(3) フレーキング

23cm、2gの癖のない毛髪に、ディスペンサーを使用し、（又はエアゾールの形態で）、毛髪に一定量塗布し、エアゾールの形態で毛髪に一定量塗布し、直ちに指で均し、平板状の毛束を作成し乾燥させる。次に、23℃/60%RHの恒温恒湿の条件に放置し、櫛通しを行い、毛髪上に存在する剥離したポリマー片の量を実体顕微鏡（20倍）で観察する。

○…ポリマー片が認められない～僅かに認められる

△…ポリマー片が認められる

×…ポリマー片が多量に認められる

## 【0043】(4) 帯電防止性（表面抵抗）

表1に示す組成の毛髪化粧料の液を（噴射剤（ジメチルエーテル：DME、液化石油ガス：LPG）を使用する場合は、充填する前の液に、噴射剤と同じ重量のエタノールを添加し溶液を調整する）準備する。この溶液を放電処理を施したポリプロピレンフィルムに、22milバーコーターを使用し塗布し、ヘアドライヤーで乾燥後、23℃/60%RHの恒温恒湿の条件に放置し、絶縁抵抗計（HIGH MEGOHM METER：武田

理研社製)で表面抵抗値を測定する。

○… $1 \times 10^{10}$  未満

△… $1 \times 10^{10}$  以上～ $1 \times 10^{12}$  未満

△… $1 \times 10^{12}$  以上

#### 【0044】実施例7～10、比較例5～8

表2に示す組成の毛髪化粧料(含水エタノール、無水エタノール)を常法により調製し、これらを実施例1と同様の評価を行ったところ、表2から明らかなように、実施例7～10の毛髪化粧料は、優れた整髪力を有しカー

ルした毛髪の形状を高温多湿でも保持することが出来、毛髪の張りのある弾力を与え、フレーキングもなく、帯電防止にも優れていることが判った。一方、比較例5～8の毛髪化粧料は、整髪力が不足したり、毛髪に張りを与えることが出来なかったり、フレーキングが発生、帯電防止性が不足する等毛髪化粧料としては性能面で満足の行くものではなかった。

#### 【0045】

#### 【表1】

表 1

(％：有効成分量換算)

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
P-1	2.5	2.0	0.5	3.0	2.0	2.0	3.0			
陰イオン性樹脂①	0.5	1.0	2.5	3.0				3.0		
陰イオン性樹脂②					1.0				3.0	
陰イオン性樹脂③						1.0				3.0
純水	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
エタノール	パラ	パラ	パラ	パラ	パラ	パラ	パラ	パラ	パラ	パラ
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.0	100.0	100.0	100.0
評 価 結 果										
(1)整髪力	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×
(2)毛髪の腰・張り	○	○	○	○	○	○	×	△	△	△
(3)フレーキング	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
(4)帯電防止性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

#### 【0046】

#### 【表2】

表 2

(％：有効成分量換算)

	実 施 例				比 較 例			
	7	8	9	10	5	6	7	8
P-1	2.0	2.0			3.0			
P-2			2.0	2.0		3.0		
陰イオン性樹脂①	1.0		1.0				3.0	
陰イオン性樹脂②		1.0		1.0				3.0
純水	20.0	20.0			20.0	20.0	20.0	20.0
エタノール	パラ	パラ	パラ	パラ	パラ	パラ	パラ	パラ
原液	60.0	60.0	70.0	70.0	60.0	60.0	60.0	60.0
LPG	10.0	10.0	30.0	30.0	10.0	10.0	10.0	10.0
DME	30.0	30.0			30.0	30.0	30.0	30.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.0	100.0	100.0
評 価 結 果								
(1)整髪力	○	○	○	○	○	○	×	×
(2)毛髪の腰・張り	○	○	○	○	×	×	△	△
(3)フレーキング	○	○	○	○	○	○	×	×
(4)帯電防止性	○	○	○	○	○	○	×	×

P-1 : 製造例1で調製したアミノキシド基含有共重合体

P-2 : 製造例2で調製したアミノキシド基含有共重合体

陰イオン性樹脂①: ダイアホルドLP503 (三菱化学社製)

陰イオン性樹脂②: ガントレッツES-225 (ISP社製)の酸部分の20モル%を2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和を行ったもの

陰イオン性樹脂③: レジン28-2930 (ナショナルスターチ社製)の酸部分の90モル%を2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和を行ったもの

#### 【0047】

【発明の効果】本発明は、優れた整髪性を有し、良好な柔軟性、良好な風合の仕上がり感を与えるヘアースプレ

ー、ヘアムース、ヘアセットセットローション、ヘアジェル等の各種の毛髪化粧料を提供することが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 佳代

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 葉山 和秀

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市総合研究所内